



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 47 939 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 11/10**  
C 08 G 8/00  
C 08 L 61/04

②① Aktenzeichen: 199 47 939.9  
②② Anmeldetag: 6. 10. 1999  
④③ Offenlegungstag: 19. 4. 2001

**DE 199 47 939 A 1**

⑦① Anmelder:  
Bender, Albert, Dr., 90455 Nürnberg, DE

⑦② Erfinder:  
gleich Anmelder

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 43 11 127 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Resole für Bindemittelharze für Druckfarben

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Resole, herstellbar durch Umsetzung von 20 bis 95 Gew.-% Phenolen A mit 5 bis 50 Gew.-% Oxoverbindungen B und 0,01 bis 10 Gew.-% Lithiumverbindungen oder quaternären Ammoniumbasen C im Temperaturbereich von 20 bis 200°C, wobei die Gesamtmenge der Reaktanden 100 Gew.-% ergibt, sowie die Verwendung dieser Resole zur Herstellung von Bindemittelharzen für Druckfarben.

**DE 199 47 939 A 1**

## DE 199 47 939 A 1

1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Resole erhältlich durch Umsetzung von Phenolen mit Aldehyden unter Einwirkung von Lithiumverbindungen oder Ammoniumbasen sowie die Verwendung dieser Resole zur Herstellung von Bindemittelharzen für Druckfarben.

Es ist bereits bekannt, mit Phenolharz modifizierte Bindemittelharze für Tiefdruck- oder Offsetdruckfarben auf Basis von Naturharzen und Naturharzsäuren herzustellen. Als Naturharze und Naturharzsäuren werden dabei vorzugsweise Kolophonium, Wurzelharz, Tallharz sowie disproportioniertes oder partiell hydriertes oder dimerisiertes Naturharz beliebiger Provenienz eingesetzt, wobei die Naturharze oder Naturharzsäuren auch in untergeordneten Mengen weitere Terpene enthalten können. Zumeist erfolgt der Harzaufbau unter Verwendung weiterer geeigneter Modifizierungsmittel wie beispielsweise  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Dicarbonsäuren und deren Anhydriden, Metallverbindungen, Veresterungsmitteln, Fettsäuren und Fettsäureestern sowie Kohlenwasserstoffharzen in einer Polykondensationsreaktion bei hohen Temperaturen. Typisch ist ein Bereich von 220 bis 280°C. Über Art und Menge des Modifizierungsmittels werden die gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften eingestellt.

Es ist jedoch auch möglich, Kohlenwasserstoff-Fractionen, die C<sub>5</sub>-Monomere, wie Cyclo- und Dicyclopentadien oder Isopren, und/oder C<sub>9</sub>-Monomere, wie Inden oder Styrol oder Coumaron, oder Terpene, wie  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Pinene, enthalten, zu polymerisieren, und die erhaltenen Polymere mit Phenolharz und mit den weiteren vorstehend beschriebenen Modifizierungsmitteln zu phenolharzmodifizierten Kohlenwasserstoffharzen umzusetzen.

Die Kohlenwasserstoffharze können auch mit Naturharzen und Naturharzsäuren vermischt werden, wobei diese Mischungen dann dem Modifizierungsschritt unterworfen werden.

Bekanntlich kann die Modifizierung mit dem Phenolharz dabei nach zwei unterschiedlichen Methoden durchgeführt werden.

Zum einen ist es möglich die Phenolharzbildung in situ, d. h. während der Umsetzung des Naturharzes und der Naturharzsäuren bzw. Kohlenwasserstoffharzes mit den Modifizierungsmitteln aus den Komponenten Phenol und einer geeigneten Oxoverbindung, meistens einem Aldehyd, zu erzeugen. Beim in situ-Verfahren geht man dabei gewöhnlich so vor, daß das Phenol und der Aldehyd im geschmolzenem Naturharz bzw. Kohlenwasserstoffharz, das auch bereits die weiteren Modifizierungsmittel enthalten kann, gelöst werden. Unter Einwirkung basischer Katalysatoren, vorzugsweise von Hydroxiden oder Oxiden einwertiger oder zweiwertiger Metalle, wird dann im Temperaturbereich von vorzugsweise 130 bis 160°C und bei Drucken von ca. 4 bar die Phenolharzbildung durchgeführt. Sie ist gewöhnlich nach zweistündiger Reaktion abgeschlossen. Anschließend wird unter Temperaturerhöhung der Molekülaufbau durchgeführt, z. B. durch Veresterungsreaktionen mit Polyolen und Kondensationsreaktionen der im Phenolharz enthaltenen Methylolgruppen.

Andererseits ist es aber auch bekannt, das Phenolharz vorab und vor der eigentlichen Umsetzung mit dem Naturharz und den Naturharzsäuren bzw. dem Kohlenwasserstoffharz separat nach den üblichen Methoden der Phenolharzchemie durch Reaktion des entsprechenden Phenols mit dem entsprechenden Aldehyd unter Einwirkung saurer oder basischer Katalysatoren herzustellen. Vorzugsweise werden für diesen Reaktionstyp Resole verwendet, die im basischen Medium entstehen. Dieses Phenolharz wird dann dem An-

2

satz, der das Naturharz bzw. Kohlenwasserstoffharz und weitere Modifizierungsmittel enthält, zudosiert. Dieses Verfahren wird auch als Resolverfahren bezeichnet.

Die Verwendung separat und vorab hergestellter Resole kann dann vorteilhaft sein, wenn etwa Bindemittelharze nach kontinuierlichen Verfahren hergestellt werden sollen, wie sie beschrieben sind in EP 0 704 507 A2. Sie können dann gleichmäßig und drucklos dem Massestrom der anderen Edukte zudosiert werden. Die in situ-Bildung der Resole hingegen benötigt Zeit und Druck und kann gewöhnlich wegen der stark differierenden Bildungsgeschwindigkeit des Resols und der Verweilzeit des Gemischs aus Kolophonium und der anderen Modifizierungsmittel im Kontinuum nur schlecht kontinuierlich durchgeführt werden. Deshalb ist bei der kontinuierlichen Herstellung von Druckfarbenharzen dem Resolverfahren unbedingt der Vorzug zu geben.

Aus der deutschen Patentschrift 24 06 555 ist auch bereits bekannt, zur Synthese von Phenolharzen, die für die Herstellung von Druckfarbenharze geeignet sind, die üblichen aus der Phenolharzchemie bekannten Katalysatoren wie Verbindungen ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Barium- und Zinkhydroxid sowie deren Oxide, Carbonate und Acetate, zu verwenden. Nach Neutralisation können diese Katalysatoren auch durch Waschprozesse aus dem Resol entfernt werden. Gewöhnlich muss man jedoch aus Gründen der Wirtschaftlichkeit die Katalysatoren im Resol lassen. Meistens werden als basische Katalysatoren Natron- oder Kalilauge verwendet.

Es hat sich gezeigt, daß die Verwendung der nicht neutralisierten und gewaschenen, also metallionenhaltigen Resole bei der kontinuierlichen Herstellung von Druckfarbenharzen zu Produkten führt, die bezüglich ihrer anwendungstechnischen Eigenschaften jedoch häufig Nachteile aufweisen. Beispielsweise können die so hergestellten Druckfarbenharze mit ungenügender Verträglichkeit gegenüber Mineralöl anfallen, was ihre Einsetzbarkeit in Farben insbesondere für den Offsetdruck, die mit Mineralöl formuliert sind, stark einschränkt. Die Verträglichkeit kann dabei so schlecht sein, daß selbst bei Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern, wie z. B. Leinöl, nur trübe und damit ungeeignete Lösungen des Harzes in Gemischen aus Mineral- und Leinöl erhalten werden.

Es war deshalb die Aufgabe gestellt, Resole zur Verfügung zu stellen, die die Herstellung von Druckfarbenharzen auf Basis von Natur- oder Kohlenwasserstoffharzen vorzugsweise nach kontinuierlichen Verfahren mit verbesserter Verträglichkeit mit Mineralöl gestatten.

Die Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß man Phenole A mit Oxoverbindungen B und mit Lithiumverbindungen oder Ammoniumbasen C im Temperaturbereich von 20 bis 200°C kondensiert.

Mit den so hergestellten Resolen lassen sich Druckfarbenharze auf Basis Naturharz oder Kohlenwasserstoffharz vorzugsweise nach kontinuierlichen Verfahren herstellen, die im Vergleich zu den mit den Resolen des Standes der Technik hergestellten Bindemittelharzen eine verbesserter Verträglichkeit aufweisen. Diese Verbesserung war nicht vorhersehbar war und ist deshalb als überraschend zu bezeichnen.

Als Verbindungen A finden vorzugsweise solche phenolischen Komponenten Verwendung, die mindestens ein reaktives Wasserstoffatom am aromatischen Kern besitzen und in ihrer Reaktivität mit Oxoverbindungen mindestens monofunktionell sind, wie einkernige und mehrkernige phenolische Verbindungen, die in ihrer Reaktivität mit beispielsweise Formaldehyd monofunktionell, difunktionell, trifunktionell oder auch höherfunktionell sein können, wie das Phe-

## DE 199 47 939 A 1

3

nol selbst, die verschiedenen Kresol- und Xylenol-Isomere, die Isomere des Ethylphenols, des Propyl- bzw. Isopropylphenols sowie ortho- und parasubstituierte Alkylphenole mit bis zu 18, insbesondere bis zu 15, C-Atomen in der Seitenkette, wie beispielsweise p-t-Butyl-, p-Octyl-, p-Nonyl-, p-Dodecylphenol, ungesättigte Phenole, wie z. B. o- oder p-Vinylphenol, p-Isopropenylphenol, sowie die durch Destillation aus Cashew-Öl erhältlichen C<sub>15</sub>-ungesättigten Alkenylphenole, kondensierte Phenole, wie z. B. α- oder β-Naphthol, mehrkernige Phenole, wie z. B. die Isomeren des Diphenylolmethans, Diphenylolethans, Diphenylolpropan (Bisphenol A), Triphenylolmethans oder Triphenylolethans, mehrwertige Phenole, wie z. B. Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon und Pyrogallol, ferner Additionsprodukte von Dicyclo- und Cyclopentadien oder Styrol an Phenole.

Es können auch die Phenole in Form von Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Mischungen von Phenol und/oder Bisphenol A [2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan] mit ortho- und parasubstituierten Alkylphenolen verwendet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Mischungen von Phenol mit p-t-Butylphenol und/oder Nonylphenol sowie die Mischung von Bisphenol A mit p-t-Butylphenol und/oder Nonylphenol, da sich damit Produkte herstellen lassen, die den Bindemittelharzen ganz besonders günstige Eigenschaften verleihen.

Als Verbindungen B finden vorzugsweise solche Oxoverbindungen Verwendung, wie sie prinzipiell alle Aldehyd- und/oder Ketogruppen enthaltenden oder solche Gruppen hervorbringenden Verbindungen darstellen, die gegenüber Phenolen, welche am aromatischen Ring reaktive Wasserstoffatome besitzen, reaktiv sein und mit diesen Kondensationsprodukte bilden können, wie vorzugsweise lineare oder verzweigte aliphatische (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>)-Aldehyde, insbesondere Formaldehyd in seinen verschiedenen monomeren, oligomeren und polymeren Formen, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, ferner aromatische Aldehyde wie Benzaldehyd, heterocyclische Aldehyde wie Furfurol, und Dialdehyde, wie Glyoxal. Die ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbaren Aldehydacetale lassen sich durch Addition von aliphatischen, linearen, verzweigten oder cyclischen einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen an die genannten Aldehyde bevorzugt unter saurer Katalyse herstellen. Geeignet sind beispielsweise Diäthylacetal, Dimethylformal, Diäthylformal, Dimethylbutyral, Bisäthylenglykolformal, Dicyclohexylformal und oxacyclische Formale oder Acetale wie 1,3-Dioxolan (Glykolfomal), 1,3-Dioxan (1,3-Propan-diol-formal), 5,5-Dimethyl-1,3-dioxan (Neopentylglykolformal) und 1,3-Dioxepan (Butan-diol-formal).

Ganz besonders bevorzugt wird Formaldehyd, der auch in wäßriger Form vorliegen kann, eingesetzt.

Als Verbindungen der Substanzgruppe C finden vorzugsweise das Oxid, Hydroxid, Carbonat, Hydrogencarbonat, Acetat, Stearat und Benzoat des Lithiums sowie quaternäre Ammoniumbasen Verwendung. Als quaternäre Ammoniumbasen werden dabei insbesondere Ammoniumhydroxide verstanden, bei denen im Ammoniumkation alle Wasserstoffatome durch aliphatische oder aromatische Reste substituiert sind, also beispielsweise Trimethylbenzylammoniumhydroxid, Tetraäthylammoniumhydroxid und Trimethylammoniumhydroxid.

Besonders bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Lithiumhydroxid, das auch in kristallwasserhaltiger Form eingesetzt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen, bei dem man 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 70 Gew.-% Phenol A, 5 bis 50 Gew.-%,

4

%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 30 bis 40 Gew.-% Oxoverbindungen B und 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% Verbindungen C miteinander im Temperaturbereich von 20 bis 200°C, vorzugsweise 40 bis 100°C, insbesondere 50 bis 80°C umsetzt, wobei die Gesamtmenge der Reaktanden 100 Gew.-% beträgt.

Zur Herstellung werden die in der Bindemittelchemie üblichen Apparaturen verwendet. Sie bestehen üblicherweise aus einem Stahlkessel, der mit Wärmeträgeröl beheizt werden kann, und mit einer Dosiervorrichtung sowie einem Rührwerk ausgerüstet ist.

Zweckmäßigerweise werden die Verbindungen A, B und C vorgelegt, was auch in einem Lösungsmittel erfolgen kann, und dann auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Wegen der Wärmeentwicklung der Reaktion ist es jedoch sicherer, die Phenole A vorzulegen, was gegebenenfalls auch in einem Lösungsmittel erfolgen kann und wobei auch bereits ein geringer Anteil der Komponente B mitverwendet werden kann, C zuzugeben, das Gemisch auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu bringen, und dann die Komponente B zuzudosieren.

Als Lösungsmittel kommen solche in betracht, wie sie vorzugsweise auch bei der Herstellung von Bindemitteln und Druckfarben verwendet werden, beispielsweise Aromaten wie Toluol oder Xylol, Aliphaten wie Hexan oder Heptan, Cycloaliphaten wie Cyclohexan oder Cyclopentan, Benzinfraktionen, Mineralöle wie beispielsweise paraffinische Kohlenwasserstoffe oder naphthenische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische, wie Gemische aus paraffinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen oder Gemische aus paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen überwiegend im C<sub>13</sub>- bis C<sub>20</sub>-Bereich.

Der Fortgang der Reaktion kann zweckmäßigerweise über die Entwicklung der Viskosität verfolgt und dann beim gewünschten Stadium durch Abkühlen abgebrochen werden.

Die Reaktion verläuft im Temperaturbereich von insbesondere 50 bis 80°C im allgemeinen rasch und gut kontrollierbar. Sie ist dann nach ca. 8 bis 16 h beendet.

Die erfindungsgemäßen Resole fallen zunächst als viskose Flüssigkeiten an, die beispielsweise über ihre rheologischen Eigenschaften charakterisiert werden können. Zur Charakterisierung können dann in üblicher Weise Fließkurven oder Viskositäten bestimmt werden, z. B. nach DIN 53229. Zur Messung können übliche Rotationsviskosimeter herangezogen werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie jedoch einzuschränken. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, soweit nicht anders vermerkt.

Die in den Beispielen mit den Resolen hergestellten modifizierten Naturharze und/oder Kohlenwasserstoffharze werden über ihre Verträglichkeit mit Mineralöl charakterisiert. Als Maß wird die Trübungstemperatur herangezogen. Dabei wird das Harz 10 Gew.-proz. in Mineralöl Test Oil 6/9 (I'a. Haltermann) bei einer Temperatur von 230°C innerhalb 5 min gelöst. Dann läßt man abkühlen. Die Temperatur, bei der ausfallendes Harz zu einer Trübung führt, wird als Trübungstemperatur bezeichnet. Sie liegt umso niedriger, je besser verträglich das Harz mit dem Mineralöl ist.

## Beispiel 1

In einem beheizbaren 6 ltr.-Mehrhalskolben mit Rührwerk, Dosierrohr, Rückflusskühler und Temperaturmessung wurden 251 g Bisphenol A und 1150 g Nonylphenol in

## DE 199 47 939 A 1

5

840 g Xylol gelöst. In die auf 60°C erwärmte Lösung gab man dann 90 g 70proz. wäßrigen Formaldehyd und 15 g Lithiumhydroxid (als Monohydrat). Dann dosierte man innerhalb einer Stunde 750 g Paraformaldehyd so zu, daß die Temperatur nicht über 60°C stieg. Dann wurde noch 10 h nachgerührt. Die Lösung besaß dann eine Viskosität von 296 mPa · s (bei 23°C). Die Reaktion wurde dann durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet.

## Beispiel 2

In einem beheizbaren 6 ltr.-Mehrhalskolben mit Rührwerk, Dosierrohr, Rückflusskühler und Temperaturmessung wurden 135 g Bisphenol A und 1440 g p-t-Butylphenol in 750 g Xylol gelöst. In die auf 60°C erwärmte Lösung gab man dann 90 g 70proz. wäßrigen Formaldehyd und 15 g Lithiumhydroxid (als Monohydrat). Dann dosierte man innerhalb einer Stunde 750 g Paraformaldehyd so zu, daß die Temperatur nicht über 60°C stieg. Dann wurde noch 10 h nachgerührt. Die Lösung besaß dann eine Viskosität von 181 mPa · s (bei 23°C). Die Reaktion wurde dann durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet.

## Beispiel 3

In einem beheizbaren 6 ltr.-Mehrhalskolben mit Rührwerk, Dosierrohr, Rückflusskühler und Temperaturmessung wurden 312 g Phenol und 1725 g Nonylphenol in 1260 g Xylol gelöst. In die auf 60°C erwärmte Lösung gab man dann 135 g 70proz. wäßrigen Formaldehyd und 22,5 g Lithiumhydroxid (als Monohydrat). Dann dosierte man innerhalb einer Stunde 1125 g Paraformaldehyd so zu, daß die Temperatur nicht über 60°C stieg. Dann wurde noch 13 h nachgerührt. Die Lösung besaß dann eine Viskosität von 127 mPa · s (bei 23°C). Die Reaktion wurde dann durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet.

## Beispiel 4

In einem beheizbaren 6 ltr.-Mehrhalskolben mit Rührwerk, Dosierrohr, Rückflusskühler und Temperaturmessung wurden 312 g Phenol und 1238 g p-t-Butylphenol in 1260 g Xylol gelöst. In die auf 60°C erwärmte Lösung gab man dann 135 g 70proz. wäßrigen Formaldehyd und 22,5 g Lithiumhydroxid (als Monohydrat). Dann dosierte man innerhalb einer Stunde 1125 g Paraformaldehyd so zu, daß die Temperatur nicht über 60°C stieg. Dann wurde noch 12 h nachgerührt. Die Lösung besaß dann eine Viskosität von 156 mPa · s (bei 23°C). Die Reaktion wurde dann durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet.

## Beispiel 5

In einem beheizbaren 6 ltr.-Mehrhalskolben mit Rührwerk, Dosierrohr, Rückflusskühler und Temperaturmessung wurden 135 g Bisphenol A und 1440 g p-t-Butylphenol in 750 g Xylol gelöst. In die auf 60°C erwärmte Lösung gab man dann 90 g 70proz. wäßrigen Formaldehyd und 130 g einer 25proz. Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid in Wasser. Dann dosierte man innerhalb einer Stunde 750 g Paraformaldehyd so zu, daß die Temperatur nicht über 60°C stieg. Dann wurde noch 9 h nachgerührt. Die Lösung besaß dann eine Viskosität von 116 mPa · s (bei 23°C). Die Reaktion wurde dann durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet.

6

## Vergleichsbeispiel analog zu Beispiel 2

In einem beheizbaren 6 ltr.-Mehrhalskolben mit Rührwerk, Dosierrohr, Rückflusskühler und Temperaturmessung wurden 135 g Bisphenol A und 1440 g p-t-Butylphenol in 750 g Xylol gelöst. In die auf 60°C erwärmte Lösung gab man dann 90 g 70proz. wäßrigen Formaldehyd und 43,3 g einer 33proz. wäßrigen Natronlauge (entspricht 14,2 g festes Natriumhydroxid). Dann dosierte man innerhalb einer Stunde 750 g Paraformaldehyd so zu, daß die Temperatur nicht über 60°C stieg. Dann wurde noch 10 h nachgerührt. Die Lösung besaß dann eine Viskosität von 342 mPa · s (bei 23°C). Die Reaktion wurde dann durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet.

## Herstellung eines Druckfarbenharzes mit einem erfindungsgemäßen Resol

Ein Massestrom enthaltend 68,2 Gew.-% Kolophonium, 1,3 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, 26 Gew.-% Resol aus Beispiel 2 und 4,5 Gew.-% Pentaerythrit wurden in der in EP 0 704 507 A2 beschriebenen Apparatur und dem dort angegebenen Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Druckfarbenharzen miteinander umgesetzt. Es wurde ein Produkt mit der Trübungstemperatur 176°C erhalten.

Ein Gemisch aus 40 g des Harzes, 50 g des oben verwendeten Mineralöls und 10 g Leinöl wurden während 30 min bei 180°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine optisch blanke und klare Lösung erhalten, die zur Herstellung von Druckfarben für den Offsetdruck geeignet war.

## Herstellung eines Druckfarbenharzes mit dem Resol aus dem Vergleichsbeispiel

Ein Massestrom enthaltend 68,2 Gew.-% Kolophonium, 1,3 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, 26 Gew.-% Resol aus dem Vergleichsbeispiel und 4,5 Gew.-% Pentaerythrit wurden in der in EP 0 704 507 A2 beschriebenen Apparatur und dem dort angegebenen Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Druckfarbenharzen miteinander umgesetzt. Es wurde ein Produkt mit der Trübungstemperatur > 230°C erhalten, d. h. das Harz ließ sich bei 230°C nicht mehr blank auflösen.

Ein Gemisch aus 40 g des Harzes, 50 g des oben verwendeten Mineralöls und 10 g Leinöl wurden während 30 min bei 180°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine trübe und inhomogene Lösung erhalten, die zur Herstellung von Druckfarben für den Offsetdruck ungeeignet war.

## Patentansprüche

1. Resole zur Herstellung von Bindemittelharzen für Druckfarben, erhältlich durch Umsetzung von 20 bis 95 Gew.-% Phenolen A mit 5 bis 50 Gew.-% Oxoverbindungen B und 0,01 bis 10 Gew.-% Lithiumverbindungen oder quaternären Ammoniumbasen C im Temperaturbereich von 20 bis 200°C, wobei die Gesamtmenge der Reaktanden 100 Gew.-% ergibt.
2. Resole zur Herstellung von Bindemittelharzen für Druckfarben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung C das Oxid, Hydroxid, Hydroxid-Monohydrat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Acetat, Stearat und Benzoat des Lithiums eingesetzt wird.
3. Resole zur Herstellung von Bindemittelharzen für Druckfarben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen A Mischungen von Phenol

## DE 199 47 939 A 1

7

8

und/oder Bisphenol A mit ortho- und/oder parasubstituierten Alkylphenolen verwendet werden.

4. Resole zur Herstellung von Bindemittelharzen für Druckfarben nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als ortho- und/oder parasubstituierte Alkylphenole t-Butyl- und/oder Nonylphenol verwendet werden. 5

5. Resole zur Herstellung von Bindemittelharzen für Druckfarben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung B Formaldehyd verwendet wird. 10

6. Resole zur Herstellung von Bindemittelharzen für Druckfarben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Temperaturbereich von 50 bis 80°C erfolgt. 15

7. Resole zur Herstellung von Bindemittelharzen für Druckfarben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem Lösungsmittel erfolgt.

8. Resole zur Herstellung von Bindemittelharzen für Druckfarben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Naturharzen und/oder Naturharzsäuren und/oder Kohlenwasserstoffharzen zur Reaktion gebracht werden. 20

9. Resole zur Herstellung von Bindemittelharzen für Druckfarben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in dem in EP 0704507 A2 beschriebenen Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Druckfarbenharzen verwendet werden. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -